

10/528637

#6

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 45 459.0

Anmeldetag: 28. September 2002

Anmelder/Inhaber: Ludwig Hiß, Endingen/DE

Bezeichnung: Innenbeschichtete Hohlkörper, Beschichtungsverfahren und Vorrichtung

IPC: C 23 C 16/505

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 17. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A 9161
06/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY



4

Innenbeschichtete Hohlkörper, Beschichtungsverfahren und Vorrichtung

Die Erfindung betrifft flexible Hohlkörper mit einer Beschichtung der inneren Oberfläche, Verfahren zur Beschichtung sowie Vorrichtungen zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens zum Zwecke der gezielten Anpassung der physikalischen Eigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, dem Diffusionsverhalten oder der chemischen Beständigkeit von Hohlkörpern wie z.B. Plastikrohre oder flexible Schläuche durch Beschichtung ihrer inneren Oberfläche über ein Gasplasma mit ca. 5 – 1000 nm dicken Beschichtungen. Die Beschichtungen werden einzeln oder im Sandwich aufgebracht und wirken an der Beschichtungsstelle bidirektional. Derartige Beschichtungen schützen z.B. ein Medium im Innern des Hohlkörpers vor Verunreinigungen aus der Umgebung und dem Material der Hohlkörperwandung selbst oder die Umgebung vor dem Medium im Innern des Hohlkörpers in bislang nicht bekannter Güte bzw. wird ein Entweichen des Mediums durch die Hohlkörperwandung verhindert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Hohlraum eines Plastikrohrs wirkungsvoller als bislang möglich z.B. vor Verunreinigungen zu schützen, also vor dem Austritt von Substanzen aus dem Plastik selbst und vor dem Eindringen von Substanzen aus der Umgebung des Rohrs durch die Wandung des Rohrs hindurch.

An dieser Abgabe von Plastikanteilen und ihrer mangelhaften Diffusionsdichtigkeit gegen Einflüsse von außen scheiterte bislang die Verwendung von Plastikröhren und -schläuchen z.B. in der Lebensmittelindustrie (Geschmacksveränderung, Oxidation) oder in der Halbleiterindustrie (Transport hochreiner flüssiger oder gasförmiger Substanzen).

Weiterhin war es auf Basis der schlechten Leckraten (typische Helium-Leckrate Schlauch 1 m lang, 10 mm Aussendurchmesser, 1 mm Wandstärke: $> 10^{-4}$ mbar l s⁻¹) ebenfalls nicht möglich, Substanzen ohne größere Verluste in Plastikschläuchen und -röhren zu transportieren oder zu speichern.

Um das Innere und die Umgebung von Plastikröhren und -schläuchen sowohl vor der Abgabe von Plastikanteilen als auch vor Einflüssen von und nach außen wirkungsvoll

zu schützen, wird seine Innenwandung in einem Plasmaprozess, z.B. mit Si_3N_4 oder SiO_2 (abgeschieden aus SiH_4 , NH_3 , N_2 und O_2) beschichtet.

Durch andere Beschichtungssubstanzen (z.B. WF_6 , CH_4 , PH_3 , B_2H_6) können andere Eigenschaften, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit im Rohrlinnen, eingestellt werden.

5. Mehrere Schichten unterschiedlicher Beschaffenheit übereinander führen zur Einstellung verschiedener Eigenschaften gleichzeitig.

In der Literatur sind Verfahren beschrieben (z.B. US-A-4 265 276), die durch ein Plasma im Innern einer Plastikröhre Plastikmaterial an ihrer inneren Oberfläche umformen und auf diese Weise vor dem Übergang bestimmter Plastikanteile in Flüssigkeiten im Innern des Rohrs schützen. Als Beispiel ist ein Plasmaprozess mit Argon beschrieben, der bei einer Frequenz von 13,56 MHz, einer Leistung von 50 Watt und einem Druck von 1 Torr für die Dauer von 1 min auf die Rohrlinnenwand wirkt.

- 15 Im Rahmen dieser Erfindung durchgeführte Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass Plastikrohre, die nach dieser Beschreibung präpariert wurden, keine bessere Helium-Leckrate aufwiesen und deshalb keinen besseren Schutz gegen Eindringen von Verunreinigungen aus der Umgebung des Rohrs bieten als gänzlich unbehandelte Rohre.

- 20 Gegenstände der Erfindung sind daher innenbeschichtete Hohlkörper, Rohre oder Schläuche, wobei die Beschichtung ein- oder mehrschichtig sein kann und bevorzugt aus Si_3N_4 , SiO_2 , W, WC, WSi und/oder Si-n besteht, sowie Verfahren und Vorrichtungen zur Durchführung der Beschichtungen.

Die Gegenstände der Erfindung werden durch die nachfolgende Beschreibung und Beispiele näher erläutert.

- 25 Zur Beschichtung der Innenseite von Plastikschräuchen mit unterschiedlichen Materialien wird die in Fig.1 dargestellte Vorrichtung benutzt.

6

Als HF-Quelle (8) verbunden mit einer Gleichspannungsquelle (9) (einstellbares Vorspannungspotential an den Elektroden (4, 5) [± 0 bis 1000 V]) dient ein Generator mit 13,56 MHz, dessen Leistung zwischen 2 und 200 W eingestellt wird.

Um eine kontinuierliche Beschichtung längerer Rohre zu ermöglichen, wird das Rohr

5 in Längsrichtung an der Ringelektrode (6) vorbei gezogen. Die Ringelektrode (6) mit dem Elektrodenanschluss (7) (Verbindung HF-Quelle mit Ringelektrode) wird mit der elektrisch nicht leitenden Elektrodenzentrierhülse (5) rotationssymmetrisch an den Rohrkalibrierhülsen (4) gehalten. Der Gaseinlass (12) erfolgt über eine vakuumdichte Drehdurchführung (11), an die die gaseinlassseitige Schlauchspule (10)

10 angeschlossen wird. Als Beschichtungsdruck wird 0,3 - 15 mbar eingestellt, je nach verwendetem Gas wie z.B. Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Helium, SiH_4 , SiH_2Cl_2 ,

CH_4 , NH_3 , WF_6 , PH_3 , B_2H_6 und Mischungen davon. Die symmetrisch aufgebauten Öfen (3, 4) mit ihren Heizelementen (3) und (für verschiedene Rohrdurchmesser leicht austauschbaren) Rohrkalibrierhülsen (4) sorgen vor Eintritt in den

15 Plasmabereich für eine Vorheizung des Rohrs auf 20 - 400°C und sind gleichzeitig das Gegenpotential für die Ringelektrode (6). Die Prozessabgase werden entsprechend der Anordnung auf der Gaseingangsseite über die Schlauchspule (2), und die vakuumdichte Drehdurchführung (1) von der gasausgangsseitig angeschlossenen Vakuumpumpe (0) abgesaugt.

20 Die erfindungsgemäße Vorrichtung läßt sich durch geeignete Abwandlung auch für die Innenbeschichtung von starren Kunststoffrohren und einseitig offenen Hohlkörpern wie z.B. Getränkeflaschen aus Kunststoff verwenden. Für Rohre werden die Schlauchspulen (2, 10) ersetzt durch einen Linearantrieb, der das Rohr an der Ringelektrode (6) vorbeischiebt. Der Anschluss der Rohrenden erfolgt mit flexiblen

25 Schläuchen zum Gaseinlass (12) und der gasausgangsseitig angeschlossenen Vakuumpumpe (0). Für Getränkeflaschen wird das Gasplasma zwischen der Flascheninnenwandung und einer in die Flasche durch die einseitige Flaschenöffnung eingeführte Hohlelektrode (ersetzt die in der Fig. 1 gezeigte Ringelektrode (6)) erzeugt, die zur Einleitung der Prozessgase mit dem Gaseinlass

30 (12) verbunden wird. Das HF-Gegenpotential bildet eine teilbare, leitfähige Elektrode mit dem Abbild der Flaschenaussenkontur. Ebenfalls über die einseitige Flaschenöffnung gelangen zwischen der Hohlelektrode und der

Flaschenanschlussinnenwand die Prozessabgase zur gasausgangsseitig angeschlossenen Vakuumpumpe (0).

Die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung der Fig. 1 gezielt hergestellten Schichteigenschaften können auf ihre charakteristischen Eigenschaften, wie
5 Diffusionsdichtigkeit, Leitfähigkeit, Rissbildung, Haftfähigkeit und Biegewechselfestigkeit untersucht werden, wie es nachfolgend beispielhaft beschrieben ist.

Die zur Erzielung von erhöhter Diffusionsdichtigkeit mit unterschiedlichen Bedingungen beschichteten Plastikrohre / -schläuche werden mittels Helium-
10 Lecktest-Methode untersucht. Dazu wird der Schlauch in ein umhüllendes "Koaxialausserrohr" eingedichtet und mittels vakuumdichter Armaturen an eine Lecktestapparatur angeschlossen. Der Zwischenraum zwischen "Koaxialausserrohr" und der zu prüfenden Schlauchoberfläche wird mit Helium geflutet. Der Heliumnachweis erfolgt im Schlauchinnenraum mit einem mengengeeichten
15 Heliummassenspektrometer. Mit dieser Anordnung kann die Heliumdiffusion durch die Rohrwandung des Prüflings ohne störende Nebeneinflüsse (z.B. Undichtigkeit der Anschlussarmaturen) geprüft werden.

Um ionisierende Eigenschaften (dabei kann es zu elektrischen Entladungen in gasdurchströmten Rohren kommen) von nichtleitenden Schlauch- / -rohrleitungen für
20 Gase zu vermeiden werden unterschiedliche, elektrisch leitende Schichten wie z.B. n-dotiertes Silizium, Wolfram, Wolframsilizid, Wolframkarbid oder andere leitfähig abscheidbare Schichten angewandt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit einer Widerstandsmessung mittels zweier auf die zu prüfende Schicht aufgesetzter Prüfspitzen ermittelt.

25 Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten und Elastizitätsmodule zwischen Schlauch- und Rohrleitungsmaterialien und den Beschichtungen entstehen Rissbildungen und Schichtablösungen. Die Rissbildung während der Beschichtung kann durch die Beschichtungsparameter beeinflusst und optimiert werden. Rissbildung und Haftfähigkeit am fertig beschichteten Schlauch werden mit einer
30 Biegewechselprüfung getestet. Dazu wird der Schlauch 1000-fach in einer Ebene um

jeweils $\pm 90^\circ$ mit $r = 15 d$ (Beispiel: 10 mm Aussendurchmesser = 150 mm) gebogen. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass für Einschichtsysteme eine Prüfung mittels der Helium-Lecktestmethode ausreichend ist, denn bereits geringste Rissbildungen und Schichtablösungen sind auf Grund der erhöht auftretenden Heliumleckrate nachweisbar.

Bei Mehrschichtverbundsystemen wird zusätzlich mit dem Licht- und Rasterelektronenmikroskop auf Risse inspiziert.

Mit den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird der Erfindungsgegenstand näher erläutert.

- 10 Mit der in Fig. 1 dargestellten Apparatur wurden die inneren Oberflächen von Plastikrohren aus PTFE, PFA, LD-PE und PA mit einem Durchmesser aussen/innen von 10/8 mm mit einem Plasma aus SiH_4 , NH_3 und N_2 beschichtet. Die Frequenz der HF-Quelle lag bei 13,56 MHz, ihre Leistung bei 100 Watt. Als Druck im Innern der Plastikrohre wurde 1,7 mbar (gemessen am Vakuumpumpenausgang) gewählt, die
- 15 Zuggeschwindigkeit betrug 1 m/min. Die aus dem beschriebenen Versuch resultierende Schicht wurde auf Basis ihrer Eigenschaften als Si_3N_4 (Siliziumnitrid) - Schicht identifiziert. In anderen Gaszusammensetzungen können z.B. Glas-, Wolframkarbid-, Wolframsilizid- und n-leitende Siliziumbeschichtungen hergestellt werden.
- 20 Die Ergebnisse für Plastikschräuche nach einer Behandlung mit der o.g. im Stand der Technik vorgeschlagenen Methode und erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Siliziumnitrid (Si_3N_4), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE Argonplasma	22	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	∞
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	∞
PFA	200	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	∞
LD-PE	40	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$	∞
PA	40	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	∞

- Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Siliziumdioxid (SiO₂, Glas), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	∞
LD-PE	40	$9 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	∞

- Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolfram, die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
LD-PE	50	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$< 10^6$

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolframsilizid (WSi), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$< 10^5$

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit Wolframkarbid (WC), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$< 10^6$

Die Ergebnisse für Plastikschläuche mit erfindungsgemäßen Einzelbeschichtungen mit n-dotiertem Silizium (Si-n), die verwendete Vorheiztemperatur und die erzielten Leckraten und elektrischen Widerstände sind in nachfolgender Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Proband	Temperatur Beschichtung [°C]	He-Leckrate unbehandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	He-Leckrate behandelt [mbar l s ⁻¹ m ⁻¹]	Elektrischer Widerstand [Ω m ⁻¹]
PTFE	200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$< 10^5$

- Die nach dieser Erfindung beschichteten Plastikrohre weisen nach ersten Untersuchungen gemäß der angeführten Beispiele eine gegenüber unbeschichteten Vergleichsrohren und gegenüber dem oben genannten Stand der Technik behandelten Rohren mit einer Einzelschicht Siliziumnitrid (Si₃N₄) eine um das ca. 30-100-fach verbesserte Diffusionsdichtigkeit für He-Atome auf.

Der Nachweis der durchgängigen elektrischen Leitfähigkeit nach der aufgezeigten Biegewechselmethode konnte ebenfalls geführt werden.

- Die Schichtdicke und deren Gleichmässigkeit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Schlauch / Rohr läßt sich für den Fachmann leicht mittels der Kalibrierbohrung in der Rohrkalibrierhülse (4), der Ringelektrode (6), der Elektrodenzentrierhülse (5) und weiterer Parameter wie Beschichtungsdruck, Temperatur, HF-Leistung und Gaszusammensetzung optimieren. Es ist dadurch die Herstellung reproduzierbarer Produkte möglich, was für die industrielle Anwendung Voraussetzung ist. Bei flexiblen oder starren Schläuchen oder Rohren kann beispielsweise die Schichtdicke mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung mittels der Zuggeschwindigkeit ohne Veränderung aller anderen Parameter sehr leicht eingestellt werden.
- Die Versuchsergebnisse der vorliegenden Erfindung zeigen, dass im Innern von Hohlräumen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften in einem Gasplasma abgeschieden werden können. Abhängig vom zu beschichtenden Material und dem beschichteten Material steigt z.B. die Diffusionsdichtigkeit mit steigender Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht an und fällt danach auf Grund auftretender Rissbildungen wieder ab. Analoges gilt auch für die elektrische Leitfähigkeit. Die beispielhaft gezeigten Verbesserungen der Leckraten, die Möglichkeit elektrisch

- leitfähig zu beschichten und die chemische Beständigkeit von Rohrrinnenoberflächen gezielt mittels geeignetem Beschichtungsmaterial einzustellen eröffnet vollkommen neue Anwendungsspektren für Kunststoffrohre und -schläuche. Insbesondere Verbundschichten (d.h. mehrlagig nacheinander aufgebrachte Schichten), z.B.
- 5 Plasikschlauch-Innenwand – Wolfram – Si_3N_4 (Siliziumnitrid) erhöhen in Summe den Diffusionswiderstand weit über den oben genannten Faktor von Einzelschichten hinaus, sind elektrisch leitfähig und besitzen eine sehr hohe Abriebfestigkeit und chemische Beständigkeit.

Bezugszeichenliste:

	0	Vakuumananschluss
	1	vakumdichte Durchführung
	2	Schlauchspule bzw. bzw. Schlauchhalterung
5	3	Heizelement
	4	Kalibrierhülse
	5	Elektrodenzentrierhülse
	6	Ringelektrode
	7	Elektrodenanschluss
10	8	Hochfrequenzquelle
	9	Gleichspannungsquelle
	10	Schlauchspule bzw. bzw. Schlauchhalterung
	11	Drehdurchführung
	12	Gaseinlass

Patentansprüche

1. Innenbeschichtete Hohlkörper, Rohre oder Schläuche.
2. Gegenstände gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein- oder mehrschichtig ist.
- 5 3. Gegenstände gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen aus Si_3N_4 , SiO_2 , W, WC, WSi und/oder Si-n bestehen.
- 10 4. Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffrohren oder -schläuchen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass der zu beschichtende Gegenstand an einer Ringelektrode (6) verbunden mit einer HF-Quelle (8) und einer Gleichspannungsquelle (9) unter gleichzeitiger Beheizung mit Heizelementen (3) vorbei gezogen wird, wobei an einem Rohrende durch übliche Geräte und Verfahren ein Vakuum erzeugt wird und am anderen Rohrende ein für das Beschichtungsverfahren geeignetes Gas eingeleitet wird.
- 15 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Beschichtung verwendete Gas ausgewählt ist aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Helium, SiH_4 , SiH_2Cl_2 , CH_4 , NH_3 , PH_3 , B_2H_6 , WF_6 oder Mischungen davon.
- 20 6. Vorrichtung zur Innenbeschichtung von Gegenständen gemäß Anspruch 1, bestehend aus HF-Quelle (8) verbunden mit einer Gleichspannungsquelle (9), einer Ringelektrode (6), einer Rohr-/Schlauchführung (10), Vakuumeinrichtung (0) und Gaseinlass (12).
- 25 7. Vorrichtung zur Innenbeschichtung von Gegenständen mit nur einer Öffnung, bestehend aus HF-Quelle (8) verbunden mit einer Gleichspannungsquelle (9), einer Hohlelektrode, die zur Einleitung der Prozessgase mit dem Gaseinlass (12) verbunden ist, einer Rohr-/Schlauchführung (10), Vakuumeinrichtung (0) und Gaseinlass (12).

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Hohlkörper mit einer Beschichtung der inneren Oberfläche, Verfahren zur Beschichtung sowie Vorrichtungen zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens zum Zwecke der gezielten Anpassung der physikalischer

- 5 Eigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, dem Diffusionsverhalten oder der chemischen Beständigkeit von Hohlkörpern wie z.B. Plastikrohre oder flexible Schläuche durch Beschichtung ihrer inneren Oberfläche über ein Gasplasma mit ca. 5 – 1000 nm dicken Beschichtungen. Die Beschichtungen werden einzeln oder im Sandwich aufgebracht und wirken an der Beschichtungsstelle bidirektional. Derartige
- 10 Beschichtungen schützen z.B. ein Medium im Innern des Hohlkörpers vor Verunreinigungen aus der Umgebung und dem Material der Hohlkörperwandung selbst oder die Umgebung vor dem Medium im Innern des Hohlkörpers in bislang nicht bekannter Güte bzw. wird ein Entweichen des Mediums durch die Hohlkörperwandung verhindert.

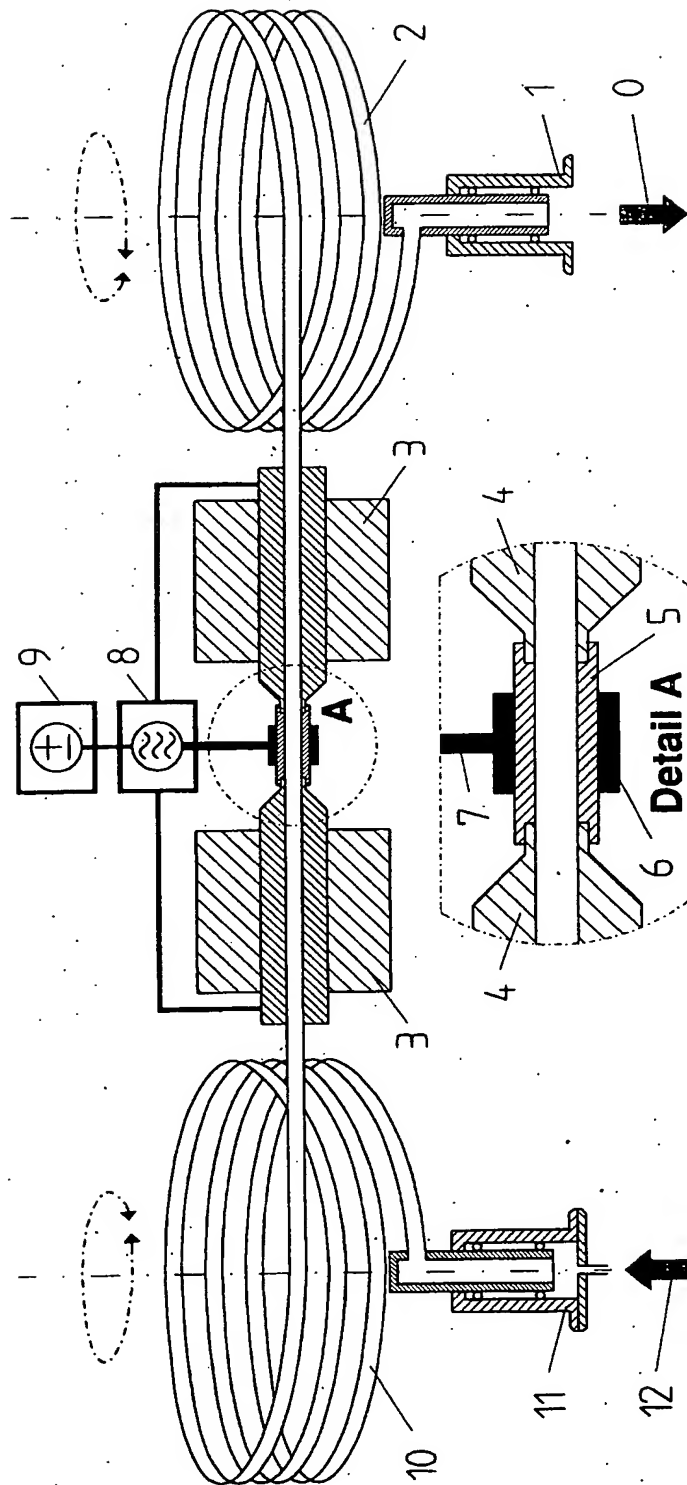


FIG. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.